

黑龙江产芫荽籽精油成分及其清除 DPPH 自由基能力研究*

陆占国, 封 丹, 李 伟

(哈尔滨商业大学 食品工程学院化学中心, 黑龙江哈尔滨, 150076)

摘 要 用水蒸气蒸馏法提取黑龙江产芫荽籽, 以 0.50% 的产率获得精油。用 GC-MS 联机对精油进行了成分分析, 检测出 31 个成分, 解析鉴定了占精油 99.726% 的 29 个成分。主要成分芳樟醇占总精油含量的 73.614%。该精油对 DPPH(1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl) 自由基的清除率为 94%。水蒸气蒸馏后残渣的甲醇萃取物对 DPPH 的最大清除率为 91%。

关键词 芫荽籽, 精油, 气相色谱-质谱, DPPH 自由基

芫荽(*Coriandrum sativum* L.) 是伞形科植物, 英文名 Coriander。又名胡荽, 俗称香菜等^[1,2]。芫荽茎叶即香菜具有独特的清新芳香气息, 是各种美味佳肴中不可缺少调味蔬菜。芫荽籽也是常用的香辛料, 是咖喱粉中不可缺少的材料。

Kaisli^[3] 采用超临界 CO₂ 流体萃取芬兰产芫荽籽, 所获精油主要成分芳樟醇为 67%。Mostafa 报道^[4] 了埃及不同产地芫荽籽油的主要化学成分芳樟醇为 59%~65%。国内不同产地芫荽籽挥发油的化学成分研究也有文献报道^[5~7]。

本文用水蒸气蒸馏法提取黑龙江产芫荽籽精油, 用 GC-MS 联机分析精油组成, 并采用 DPPH 法对精油的抗氧化性进行了研究。为了能使天然物得到充分利用, 还将经过水蒸气蒸馏后的原料残渣用有机溶剂萃取, 对残渣有机溶剂萃取物的抗氧化性也进行了初步探讨, 并与精油进行了比较。

1 材料与方 法

1.1 材料与主要仪器

芫荽籽为哈尔滨市售; DPPH (1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl; 1,1-二苯基-2-苦味酰基) 购于日本和光株式会社。

GC6890N/MS5973N 型气相色谱/质谱联用仪 (Agilent), GC-9A (岛津), 气相色谱毛细管柱 SE-54 (30 m × 0.25 mm × 0.4 μm) (大连中汇达科学仪器有限公司), FZ102 型微型植物粉碎机 (天津市泰斯特仪器有限公司), 721 分光光度计 (上海第三分析仪器厂)。

第一作者: 博士, 教授。

* 黑龙江省自然科学基金项目 (No. B200510)

收稿日期: 2007-09-12

1.2 实验方法

1.2.1 水蒸气蒸馏提取芫荽籽精油

用微型植物粉碎机将芫荽籽粉碎, 取 200 g 置于蒸馏瓶中, 加入蒸馏水进行水蒸气蒸馏, 馏出液冷凝收集后用无水乙醚萃取, 萃取液用无水 Na₂SO₄ 脱水, 旋转蒸发除去有机溶剂即得精油 (用于 GC-MS 分析和抗氧化性研究)。

1.2.2 GC-MS 测定条件

GC 色谱分析条件: 色谱柱初始温度 80 ℃, 保留 1 min 后, 以 6 ℃/min 速率升温至 180 ℃, 再以 10 ℃/min 速率升温到 220 ℃, 保留 8 min。进样温度 250 ℃, 进样量 0.5 μL, 分流比 60:1。载气 (氮气) 流速 1 mL/min。

MS 分析条件: 电离方式 EI, 电离电压 70 eV, 离子源温度 260 ℃, 扫描质量范围 20~600 amu。

1.2.3 芫荽籽残渣的有机溶剂萃取及溶液配制

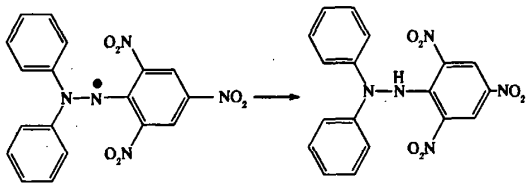
将萃取完精油的芫荽籽残渣减压抽滤分离水分, 再将其自然风干后置于 95 ℃ 烘箱内干燥至恒重。称 20.00 g 干燥残渣样品 3 份, 分别置于 250 mL 三角瓶中, 分别加入 100 mL 丙酮、甲醇、乙醇后, 在 40 ℃, 100 r/min 下水浴振荡 24 h 进行萃取。减压抽滤, 滤液用旋转蒸发仪减压浓缩至干, 得到 3 种萃取物并计算萃取率。将萃取物分别用上述 3 种溶剂溶解, 配制质量分数 5% 浓度的溶液用于抗氧化活性测定。

1.2.4 抗氧化活性测定

1.2.4.1 测定原理

DPPH 是一种稳定的自由基, 在 517 nm 处有最大吸光。当它遇到具有还原性物质时, 自由基形态消失, 化合物溶液从紫色变为淡黄色, 此时, DPPH 基团在 517 nm 处的吸光度减小, 通过测定加入精油或者萃取物样品时的 517 nm 下的吸光度变化, 可以求得

精油和残渣萃取物的对 DPPH 自由基的消除率^[8], 由此可知样品的抗氧化性大小。



1.2.4.2 测定方法

在 10 mL 试管中加入 2.5 mL 75 $\mu\text{mol/L}$ 的 DPPH 无水乙醇溶液和所定量的样品溶液, 浓度范围在 0~10 mg/mL, 再加入一定量的无水乙醇使总体积为 3 mL, 室温下反应 30 min, 测定 517 nm 吸光度值, 由下式计算清除率:

$$S/\% = \frac{A_0 \times (A \times A_b)}{A_b} \times 100$$

式中: A_0 , 517 nm 下空白吸光度值(不加样品的 DPPH 乙醇溶液); A , 517 nm 下加入样品和 DPPH 的吸光度值; A_b , 517 nm 下样品本身的吸光度值(不加 DPPH)。

2 结果与讨论

2.1 芫荽籽精油提取与成分分析结果

用水蒸气蒸馏提取获得 1.006 4 g 淡黄色芫荽籽精油, 收率 0.50%。该精油具有温和的芳香气息, GC-MS 分析得总离子流谱图 1。由图 1 可知共检测出 31 种成分, 利用 NIST98 质谱数据库进行对照解析, 鉴定了占精油 99.726% 的 29 个成分, 采用峰面积归一化法计算精油中各成分相对含量, 结果列于表 1。

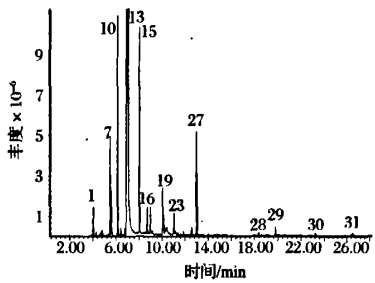


图 1 芫荽籽精油的 GC-MS 总离子流谱图

表 1 黑龙江产芫荽籽精油成份 GC-MS 解析结果

峰号	保留时间/min	化合物名称	相对百分含量/%
1	4.036	α -Pinene(α -蒎烯)	0.564
2	4.288	Camphene(莰烯)	0.082
3	4.632	β -Terpinene(β -松油烯)	0.066
4	4.736	β -Pinene(β -蒎烯)	0.118
5	4.828	β -Myrcene(β -月桂烯)	0.123
6	5.369	α -Terpinene(α -松油烯)	0.052
7	5.510	p-Cymene(p-伞花烃)	2.357
8	5.596	Limonene(柠檬烯)	1.153
9	5.676	Eucalyptol(桉叶油素)	0.210
10	6.161	γ -Terpinene(γ -松油烯)	5.406
11	6.443	cis-Linaloloxide(cis-氧化芳樟醇)	0.286
12	6.763	p-Menth-8-en-2-ol(p-孟-8-烯-2-醇)	0.256
13	7.076	Linalool(芳樟醇)	73.614
14	7.500	Geraniol(香叶醇)	0.340
15	8.046	Camphor(樟脑)	5.725
16	8.685	4-Terpineol(4-松油醇)	0.813
17	8.949	α -Terpinol(α -松油醇)	0.797
18	9.158	Decanal(癸醛)	0.128
19	10.049	Cuminal(枯茗醛)	1.338
20	10.116	Carvone(香芹酮)	0.521
21	10.233	Nerol(橙花醇)	0.314
22	10.405	2-Methyl-3-(1-methylethenyl)cyclohexanol[2-甲基-3-(1-甲基乙烯基)环己醇]	0.631
23	11.001	Anethole(对丙烯基茴香醚)	0.930
24	11.154	Unknown(未知)	0.112
25	11.867	(-)-Myrtenyl acetate(乙酸桃金娘醇酯)	0.101
26	12.542	Engenol(丁香酚)	0.443
27	12.997	Neryl acetate(乙酸橙花醇酯)	2.854
28	18.328	Unknown(未知)	0.162
29	19.784	α -Menth-1-en-(1-8)-olide [α -孟-1-烯-(1-8)-交酯]	0.282
30	23.217	Hexadecanoic acid, ethyl ester(十六烷酸乙酯)	0.100
31	26.503	(E)-Ethyl 9-octadecenoate[(E)-9-十八烯酸乙酯]	0.123

由表 1 可见,所鉴定的芫荽籽精油 29 种成分中,22 种为单萜类化合物。其中,芳樟醇(Linalool)相对含量最高(73.614%),其次为樟脑(Camphor)(5.725%), γ -松油烯含量 5.406%。乙酸橙花醇酯(Neryl acetate)和 *p*-伞花烃(*p*-Cymene)分别为 2.854%和 2.357%,柠檬烯(Limonene)为 1.153%,以上 6 种成分占总精油含量的 90.009%,可以认为是黑龙江产芫荽籽油香气的主要成分。

作者^[8-11]曾经研究了黑龙江产芫荽茎叶精油提取与成分分析,比较可知,芫荽籽与茎叶的精油化学成分差异甚大,呈现完全不同的香气。芫荽茎叶香气主要由脂肪族酯,醛,醇类等化合物组成,而芫荽籽精油成分主要为单萜类化合物,其中主要是芳樟醇,芳樟醇也是熏衣草精油主要成分,被广泛应用在食用香料和化妆品香料领域,是很重要的香料。芳樟醇含量往往成为判断芫荽籽油质量的一个重要指标。与文献报道^[3-7]相比,黑龙江产芫荽籽油中的芳樟醇含量低于新疆产芫荽籽油的芳樟醇含量(77.00%)^[6],高于湖北来凤产芫荽籽油中的芳樟醇含量(56.82%)^[7]。其他一些成分及其含量与文献有一定的差异,这种差异缘由于产地、品种、采集时间、保管、提取条件和方法等多方面因素所致。

2.2 芫荽籽萃取后残渣的萃取结果

迄今为止,采用水蒸气蒸馏生产香料精油产品,获得精油后的原料残渣大都被废弃。为了能使废物得到再利用,本研究首次将经过水蒸气蒸馏后的原料残渣再用丙酮,甲醇,乙醇 3 种极性有机溶剂分别萃取,获得 3 种萃取物,萃取物收率分别为:4.901%,5.054%和 6.133%,丙酮萃取收率最高。

2.3 芫荽籽精油和残渣萃取物的抗氧化性测定结果

作者^[12]曾利用极微弱化学发光法对几种植物精油和天然食物的抗氧化性进行了探讨,发现了它们的芳香挥发成分的含有与否与抗氧化性有明显的关系。

文中采用 DPPH 法对精油的抗氧化活性进行了研究,并且与提取精油后的残渣有机溶剂萃取物进行比较,测定结果显示在图 2。由图 2 可知,芫荽茎叶精油和残渣萃取物都具有明显的抗氧化活性。在较稀浓度即用量较少时,精油对 DPPH 清除率随用量增加而增加,当用量超过 0.05 mL 时,清除率趋于恒定,最大清除率为 94%。同样,残渣萃取物在较稀浓度(5%浓度)即用量较少时,对 DPPH 清除率也随用量增加而提高。当提取物的用量超过 0.070 mL 时,3 种溶剂萃取物的清除率都趋向平稳,不再增加。3

种溶剂萃取物对 DPPH 自由基清除率大小顺序为:甲醇>乙醇>丙酮,最大清除率分别为:甲醇 91%,乙醇 78%,丙酮 65%,其中甲醇萃取物的清除率与精油非常相近。由此可知,不管是精油还是除去精油的残渣萃取物均具有明显的清除 DPPH 自由基能力。

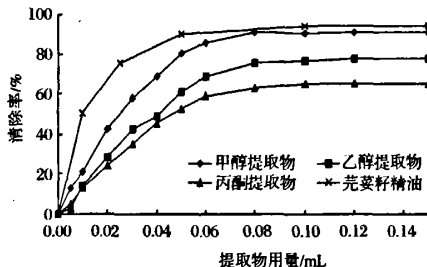


图 2 精油及其残渣萃取物的清除 DPPH 自由基能力比较

精油是各种化学成分混合物,显示的清除 DPPH 自由基能力应该是各种化学成分综合作用结果,由上述成分解析可知精油成分主要是萜类化合物,说明萜类化合物是清除 DPPH 自由基作用成分。3 种残渣萃取物也都明显地显示了对 DPPH 自由基的清除作用,特别是甲醇萃取物的清除能力与精油非常相近是非常值得注意的。残渣萃取物的清除率差别是由于萃取溶剂不同,获得的萃取物不仅产率不同,成分也有所不同。因此对 DPPH 呈现不同的对自由基清除率。残渣萃取物的清除自由基作用的有效成分目前虽然还不能确定(有待进一步研究),但是,在获取了精油之后的残渣仍然具有生理活性成分,是具有开发再利用价值的。另外,与作者以往的关于芫荽茎叶精油研究^[8]比较可知,芫荽籽精油的抗氧化性能远大于其茎叶精油,芫荽茎叶精油对 DPPH 的最大消除率为 82%,而芫荽籽精油最高达到 94%。

4 结 论

用 GC-MS 联机进行分析,首次明确了黑龙江产芫荽籽油的化学成分,得知黑龙江产芫荽籽油含有很高的芳樟醇(73.614%)。从测定精油的清除 DPPH 自由基结果得知,芫荽籽精油对 DPPH 自由基具有非常强的清除能力,最高达 94%。除去精油后的芫荽籽残渣的甲醇,乙醇,丙酮萃取物都表现出明显的清除 DPPH 自由基能力,其中甲醇提取物与精油的清除率相近,最高达 91%,以上研究结果说明了精油和残渣都具有明显的抗氧化作用,而残渣也是具有再利用开发价值的资源。

参 考 文 献

- 1 李良松,刘 懿,杨丽萍. 香药本草[M]. 北京:中国医药科技出版社,2000
- 2 唐庭栋. 大兴安岭药用资源[M]. 哈尔滨:哈尔滨出版社,2001
- 3 Kaisli K, Heikki K. Volatile compounds and odor characteristics of carboxide extracts of coriander (*Coriandrum sativum* L.) fruits[J]. J Agric Food Chem., 1993, 41: 785~790
- 4 Mostafa M M, Esmat El-Zalaki M, Zaki M S, et al. Quality attributes of Egyptian coriander seeds and oils[J]. Egypt J Food Sci, 1986, (1): 101~110
- 5 张建民,宋育航,王甲林. 芫荽子挥发油中芳樟醇含量测定[J]. 现代中药研究与实践,2004, 18(6): 44~46
- 6 李 锋,谢成喜,范维刚,等. 气相色谱-质谱法分析芫荽籽挥发油化学成分[J]. 质谱学报,2005, 26(2): 105~107
- 7 李丛民,尚 军,任云辉,等. 来凤芫荽子油化学成分分析[J]. 香料香精化妆品,2001, (6): 1~2
- 8 陆占国,郭红转,封 丹. 芫荽茎叶精油成分及清除 DPPH 自由基能力研究[J]. 食品与发酵工业,2006, 32 (8): 24~27
- 9 陆占国,郭红转,封 丹. 超声波法提取香菜茎叶精油和成分解析以及抗菌作用[J]. 中国调味品,2007, (2): 42~46
- 10 陆占国,郭红转,李 伟. 芫荽茎叶精油化学成分分析[J]. 食品与发酵工业,2006, 32 (2): 96~98
- 11 陆占国,郭红转,李 伟,等. 超临界 CO₂ 萃取芫荽芳香成分及 GC/MS 解析[J]. 哈尔滨商业大学学报,2006, 22 (2): 37~39
- 12 陆占国,吉村吉博. 用极微弱化学发光法评价 4 种天然食品和 3 种精油的稳定性[J]. 食品与发酵工业,2005, 31 (6): 47~49

Chemical Components of Essential Oil from Coriander Seeds Grown in Heilongjiang and Its Scavenging Capacity Against the DPPH Radical

Lu Zhanguo, Feng Dan, Li Wei

(Chemical center, school of food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China)

ABSTRACT The essential oil was obtained from the coriander (*Coriandrum sativum* L.) seeds grown in Heilongjiang by steam distillation extraction method with 0.50% yield. Then the oil was analyzed by GC-MS. A total of 31 constituents were detected, in which 29 compounds that account for 99.726% of the total were identified. The most abundant compound was linalool which was 73.614%. The scavenging capacity of essential oils was studied against the DPPH (1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl) radical, the results indicated that the scavenging rate of the essential oil was 94%. The highest scavenging rate of the methanol extracts of the residue was 91%.

Key words Coriander seed, essential oil, GC-MS, DPPH radical

政策
法
规
标
准

加拿大公布有关葡糖淀粉酶的法规

2007年12月7日,加拿大公布有关在标准化果汁的生产中使用葡糖淀粉酶(Glucoamylase enzyme)的临时营销许可。加拿大卫生部收到一份申请,要求准许在标准化果汁的生产中源自黑曲霉(*Aspergillus niger*)的葡糖淀粉酶(Glucoamylase enzyme),尤其是苹果汁、香蕉汁、葡萄汁、柚子汁、柠檬汁、酸橙汁、橘汁、梨汁及菠萝汁。对现有数据的评估支持在这类食品中使用黑曲霉(*Aspergillus niger*)派生葡糖淀粉酶(Glucoamylase enzyme)的安全及有效性。

使用该种微生物派生的葡糖淀粉酶(Glucoamylase enzyme)可使消费者受益于高质量的食品。它还通过有效改良制造条件使企业受益。

因此,加拿大卫生部建议修改食品药物法规,准许按良好生产规范使用黑曲霉(*Aspergillus niger*)派生葡糖淀粉酶(Glucoamylase enzyme)生产标准化原浆果汁。

本法规修正案将批准使用黑曲霉(*Aspergillus niger*)派生葡糖淀粉酶(Glucoamylase enzyme)的措施。本修改得到安全评估的支持,对经济和环境没有重大影响。因此,本法规修正案可直接获得最终批准,并公布于加拿大官方公报第II部分。